

①⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **90100893.8**

⑤① Int. Cl.⁵: **D06P 1/651, D06P 1/649,
D06P 3/54**

②② Anmeldetag: **17.01.90**

③③ Priorität: **25.01.89 DE 3902052**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.08.90 Patentblatt 90/31

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

⑦① Anmelder: **BAYER AG**

D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑦② Erfinder: **Bartkowiak, Frank, Dr.**
Andreas-Gryphius-Strasse 5
D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Schulze, Hans, Dr.**
Wolfskaul 4
D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Schössler, Willi, Dr.**
Hufelandstrasse 16
D-5000 Köln 80(DE)

Erfinder: **Blank, Heinz, Ulrich, Dr.**
Am Geusfelde 35
D-5068 Odenthal(DE)

Erfinder: **Jakobs, Karlhans, Dipl.-Ing.**
An der Jüch 55
D-5060 Bergisch-Gladbach(DE)

Erfinder: **Schultz, Klaus-Dieter**
Haferbuckel 24
D-4019 Monheim(DE)

Erfinder: **Passon, Karl-Heinz, Dr.**
Brucknerstrasse 6
D-5090 Leverkusen 1(DE)

⑤④ **Carrier für das Färben von hydrophoben Fasermaterialien.**

⑤⑦ Hochwirksame und halogenfreie Carrier für das Färben von Polyesterfasern enthalten

Alkoxybenzoesäurealkylester oder deren Mischungen mit N-Alkylphthalimiden oder Mischungen von Alkoxybenzoesäurearylestern mit N-Alkylphthalimiden, wobei die genannten Alkyl-, Aryl- und Alkoxyreste weitere in der Textilhilfsmittelchemie übliche Substituenten tragen können.

EP 0 379 954 A2

Carrier für das Färben von hydrophoben Fasermaterialien

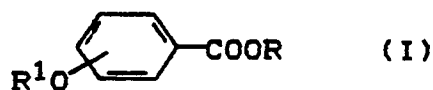
Die Erfindung betrifft Carrier, ihre Zubereitungen und Verfahren zum Färben von vorzugsweise Polyester-

Zu den bekannten Carriern, die in der textilen Praxis beim Färben von Polyester verwendet werden, gehören Halogenbenzole, Halogentoluole, N-Alkylphthalimide, aromatische Carbonsäureester, Methylnapht-
 5 halin, Diphenyl, Diphenylether, Naphtholether, Phenoether und Oxydiphenyle. Diese Verbindungen haben jedoch Nachteile. Beispielsweise besitzen die genannten Carriertypen - mit Ausnahme der N-Alkylphthalimide - einen starken Eigengeruch. Methylnaphtalin und die Oxydiphenyle beeinflussen nachteilig die Lichtechtheit der Färbungen. Diphenylether hat den Nachteil, daß seine Carrierwirksamkeit stark von der Konstitution des verwendeten Dispersionsfarbstoffes abhängt und deshalb oft keine reproduzierbaren
 10 Färbungen erhalten werden. N-Alkylphthalimide zeigen bei Färbetemperaturen unterhalb 98 °C einen starken Abfall der Carrierwirkung, was ihre Verwendung in höher gelegenen Regionen, in den bei offenen Färbeapparaturen diese Temperatur nicht erreicht wird, einschränkt. Phthalsäureester und Benzoesäureester besitzen nur eine begrenzte Carrierwirkung und ein begrenztes Egalisiervermögen und erfordern deshalb hohe Einsatzmengen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hochwirksame, halogenfreie Carrier zur Verfügung zu stellen, die mit geringer Einsatzmenge eine möglichst egale Färbung bewirken. Gleichzeitig soll die erzielte Färbung hohen Echtheitsansprüchen genügen, und bei der Färbung von Mischfasern soll keine Anschmutzung der Begleitfaser erfolgen.

Es wurde nun gefunden, daß man diese Aufgabe dadurch lösen kann, daß man als Carrier Alkoxybenzoesäurealkylester oder deren Mischungen mit N-Alkylphthalimiden oder Mischungen von Alkoxybenzoesäurearylestern mit N-Alkylphthalimiden verwendet, wobei die genannten Alkyl-, Aryl- und Alkoxyreste weitere in der Textilhilfsmittelchemie übliche Substituenten tragen können.

Geeignete Alkoxybenzoesäureester sind solche der Formel



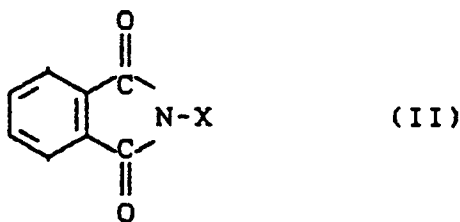
30 worin

R C₁-C₇-Alkyl, das durch Phenyl substituiert sein kann, oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann und

R' C₁-C₄-Alkyl, das durch OH substituiert sein kann, bedeuten.

Vorzugsweise steht der Substituent -OR₁ in o- oder p-Stellung.

35 Geeignete Phthalimide sind solche der Formel



45 worin

X C₁-C₇-Alkyl bedeutet.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis von N-Alkylphthalimiden zu den Benzoesäureestern liegt bei 0,5 - 12 : 1.

50 Da die erfindungsgemäßen Carrier wasserunlöslich sind, werden sie vorzugsweise in Form von Zubereitungen, die Emulgier- oder Dispergiermittel und gegebenenfalls Lösungsmittel enthalten, den Färbeflotten zugesetzt.

Werden die Alkoxybenzoesäureester (I) in Form ihrer Alkylester eingesetzt, so weisen die daraus hergestellten Zubereitungen folgende bevorzugte Zusammensetzung auf:

1.) 40-98, insbesondere 60-90 Gew.-% (I) (als Alkylester)

- 2.) 2-30, insbesondere 10-20 Gew.-% eines Emulgators und
- 3.) 0-10 Gew.-% eines Lösungsmittels.

Bevorzugte Zubereitungen von Carriermischungen sind:

- 1.) 8-58, insbesondere 10-45 Gew.-% (I),
- 2.) 40-90, insbesondere 45-80 Gew.-% (II),
- 3.) 2-30, insbesondere 10-20 Gew.-% eines Emulgators und
- 4.) 0-10 Gew.-% eines Lösungsmittels

Im übrigen können die Komponenten 1.) - 4.) auch als Mischungen eingesetzt werden.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen (I) sind:

- o/p-Methoxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester,
- o/p-Ethoxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester und
- o/p-Hydroxyethoxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester.

Beispiele für bevorzugte Verbindungen (II) sind gradkettige oder verzweigte C₃-C₅-N-Alkylphthalimide.

Als Emulgatoren 3.) werden nichtionische und anionische Emulgatoren bevorzugt.

- Beispiele geeigneter Emulgatoren, sind Gemische aus a) oxethylierten Ölen, wie Rizinusöl oder Sojaöl, oxethylierten Alkoholen, Alkylphenolpolyglykolethern oder Phenylalkylphenolpolyglykolethern, b) Alkali-, Erdalkali- und/oder Ammoniumsalzen organischer, mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweisender Sulfonsäuren, wie Dodecylbenzolsulfonsäure, Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, alpha-Sulfofettsäuren und Rizinoylethylmethyltaurid.

- Als Lösungsmittel 4.), die gegebenenfalls die Viskosität der Formulierung verbessern, können z. B. Alkanole, Glykole, Ketone, N-substituierte Caprolactame oder Ether verwendet werden.

Besonders bevorzugte Carrier-Zubereitungen enthalten entweder

- 1.) 70-90 Gew.-% (I) oder 10-40 Gew.-% (I) und 50-75 Gew.-% (II) sowie
- 2.) 5-20 Gew.-% eines Additionsproduktes von 15-30 mol Ethylenoxid an Rizinus- oder Sojaöl, von 5-50 mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an C₁₆-C₂₂-Fettalkohole, Octyl- oder Nonylphenol oder Phenylethylphenol, Alkali-, Erdalkali-, Ammonium- oder Mono-, Di- oder Triethanolaminsalze der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Da die erfindungsgemäßen Carrier-Mischungen gut verträglich mit anderen Carriern sind, können sie auch in Mischung mit bekannten anderen Carriern verwendet werden.

- Die zur Färbung verwendeten Dispersionsfarbstoffe sind die üblicherweise zum Färben von Polyestern verwendeten Dispersionsfarbstoffe, wie sie beispielsweise im "Colour Index" Vol. 2, S. 2483-2741, 3. Edition (1971) beschrieben sind. Das Färben in Gegenwart der erfindungsgemäßen Carrier wird nach den für das Färben mit Dispersionsfarbstoffen üblichen diskontinuierlichen Verfahren durchgeführt; als solche seien das übliche bei 98° C arbeitende Verfahren und das Hochtemperatur-Verfahren genannt.

- Die erfindungsgemäßen Carrier-Mischungen eignen sich auch zum Färben von Polyester/Wolle- und Polyester/Baumwolle-Mischgeweben, weil bei ihrer Verwendung die Anschmutzung des Woll- und Baumwollanteils durch die Dispersionsfarbstoffe vermieden wird.

- Mit Hilfe der Carrier-Mischungen gelingt es, Gebilde, z. B. Fäden, Fasern, Gewebe, Gewirke, Filme und Folien aus Polyestern, wie Polyterephthalsäureglykolestern, oder Polyester-Mischgewebe mit Dispersionsfarbstoffen in tiefen Tönen und hervorragend gleichmäßig zu färben. Die Färbung kann bei Temperaturen von 90-140° C durchgeführt werden, wobei die bevorzugte technische Verwendung bei 90-105° C erfolgt. Ein zusätzlicher Vorteil der beschriebenen Carrier-Einstellungen ist die sehr gute Wirksamkeit unterhalb Kochtemperatur, die reine N-Alkylphthalimid-Carrier nicht zeigen, z. B. bei 95° C, die häufig unter Praxisbedingungen bei offenen Färbeapparaturen nicht überschritten werden.

- Die zur Durchführung der Färbung erforderlichen Mengen der Mischung der Carrier (I) und (II) lassen sich durch Vorversuche von Fall zu Fall leicht ermitteln. Im allgemeinen haben sich Mengen von 1 bis 7 g je Liter Färbeflotte bei den üblichen Flottenverhältnissen von 1:5 bis 1:40 bewährt.

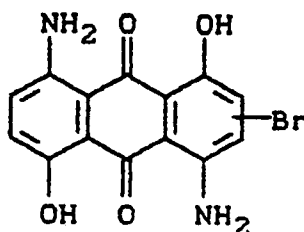
Die Verwendung von N-Alkylphthalimiden als Carrier beim Färben von Polyester ist bekannt und in DE-PS 1 769 210 beschrieben.

- Aus der DE-PS 1 769 210 ist auch die Verwendung von Mischungen von N-Alkylphthalimiden mit disubstituierten Benzoesäureestern bekannt.

- Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, daß die erfindungsgemäßen Mischungen eine höhere färbebeschleunigende Wirkung aufweisen, als es der Summe der Einzelwirkungen entspricht. Diese synergistische Erhöhung der Wirksamkeiten zeigen die bisher bekannten Mischungen (z. B. die in der DE-PS 1 769 210 beschriebenen Mischungen von N-Alkylphthalimiden mit alkylgruppenhaltigen Salicylsäure-Verbindungen) nicht. Das Mischungsverhältnis, bei dem das synergistische Optimum vorliegt, ist dabei von den Komponenten der Carrier-Mischungen abhängig und ist im Einzelfall durch Vorversuche leicht zu ermitteln.

Beispiel 1

Garne aus Polyesterfasern werden im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 60 °C erwärmtes Bad eingebracht, das je Liter 0,25 g eines Farbstoffes der Formel



2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 3 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:

2,55 g 4-Methoxybenzoesäureethylester

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Dann wird das Bad auf 98 °C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine gleichmäßige Blaufärbung.

Beispiel 2-11

Die Färbung wird wie in Beispiel 1 beschrieben durchgeführt, wobei man Carrier-Einstellungen folgender Zusammensetzungen verwendet:

Bspl. 2: 2,55 g 4-Methoxybenzoesäure-n-propylester

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 3: 2,50 g 3-Methoxybenzoesäureethylester

0,29 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,21 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 4: 2,55 g 2-Methoxybenzoesäurephenylester

0,27 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 50 mol EO

0,18 g Calciumdodecylbenzolsulfonat (70 % in Butanol)

Bspl. 5: 2,50 g 4-Ethoxybenzoesäuremethylester

0,28 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,22 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 6: 0,90 g 4-Methoxybenzoesäureethylester

1,65 g N-Butylphthalimid

0,22 g Rizinusöl mit ca. 30 mol EO

0,18 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

0,05 g Stearylalkohol mit ca. 8 mol EO

Bspl. 7: 1,05 g 4-Ethoxybenzoesäure-n-butylester

1,50 g N-Butylphthalimid

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 8: 1,05 g 4-Methoxybenzoesäurekresylester

1,50 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 50 % n-Butyl, 30 % Propyl, 20 % Ethyl)

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 9: 0,50 g 2-Methoxybenzoesäuremethylester

2,05 g N-Butylphthalimid

0,30 g Rizinusöl mit ca. 30 mol EO

0,15 g Calciumdodecylbenzolsulfonat (70 % in Butanol)

Bspl. 10: 1,05 g 2-Methoxybenzoesäureethylester

1,50 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 50 % n-Butyl, 30 % Propyl, 20 % Ethyl)

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO
 0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

Bspl. 11: 1,55 g 4-Ethoxybenzoesäureethylester

1,20 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 70 % n-Butyl, 30 % n-Propyl)

5 0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure

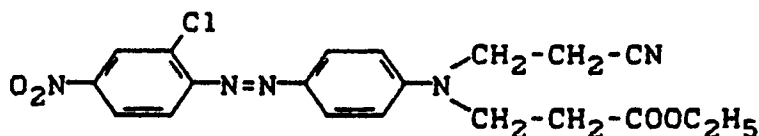
Man erhält jeweils eine gleichmäßige Blaufärbung.

Die Bestimmung der Carrierwirksamkeit der Carriermischungen der Beispiele 6-11 erfolgt durch Vergleich der erzielten Farbtiefen. In der folgenden Tabelle wird die Menge an Carriermischung und an Alkoxybenzoesäureester (I) angegeben, die zur Erzielung gleicher Farbtiefen erforderlich ist. Die Mengenangabe ist bezogen auf die Menge an N-Alkylphthalimid (II) = 100. Die geringen Mengen der Mischungen belegen ihre vorteilhaftere Carrierwirksamkeit gegenüber den Einzelkomponenten.

Beispiel	Gew.-% der Komponenten in der Mischung	erforderliche Menge an	
		Mischung	Komponente I
6	30 I 55 II	80	90
7	35 I 50 II	90	120
8	35 I 50 II	90	120
9	17 I 68 II	90	100
10	35 I 50 II	90	100
11	52 I 40 II	80	90

35 Beispiel 12 (Vergleichsbeispiel zu DE-PS 1 769 210)

Garne aus Polyesterfasern werden im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 60 °C erwärmtes Bad eingebracht, das je Liter 0,25 g eines Farbstoffs der Formel



2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumhydrogenphosphat und 3 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:

1,80 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 60 % Butyl, 40 % Propyl)

50 0,75 g o-Kresotinsäureethylester

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Dann wird das Bad auf 98 °C erhitzt und 60 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Man erhält eine gleichmäßige Blaufärbung. Die

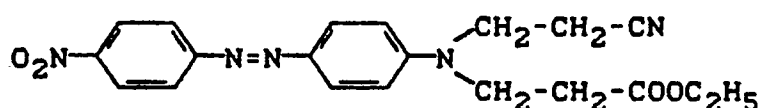
55 Bestimmung der Carrierwirksamkeit erfolgte wie vorstehend beschrieben (N-Alkylphthalimide (II) = 100).

Gew.-% der Komponenten in der Mischung	erforderliche Menge an Mischung/Alkoxybenzoesäureester (I)	
60 II 25 Ester nach DE-PS 1 769 210	100	100

Diese Mischung zeigt im Gegensatz zu den beanspruchten Carriermischungen keine synergistische Erhöhung der Carrierwirksamkeit im Vergleich zu den Einzelkomponenten.

Beispiel 13

Stückware, die in Kette und Schuß aus Polyester-Spinnfaser besteht, wird im Flottenverhältnis von 1:40 in ein auf 50 °C erwärmtes Bad gegeben, das je Liter 0,2 g eines Farbstoffs der Formel



2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 2,5 g einer Carrier-Einstellung folgender Zusammensetzung enthält:

1,65 g N-Alkylphthalimide (Alkyl = 60 % Butyl, 40 % Propyl)

0,90 g 4-Methoxybenzoesäureethylester

0,25 g Tri-(methylphenylethyl)-phenol mit ca. 15 mol EO

0,20 g Monoethanolaminsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Die Färbeflotte wird dann auf Kochtemperatur gebracht und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Es wird eine volle, gleichmäßige Rotfärbung erzielt.

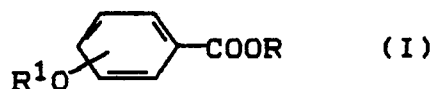
Beispiel 14

Polyester-Spinnfasern werden im Flottenverhältnis von 1:15 in eine Färbeflotte eingebracht, die je Liter 1 g eines Dispersionsfarbstoffs nach Beispiel 14, 0,03 g eines Farbstoffs gemäß Colour Index, 2. Auflage (1956) Band 3, Nr. 12790, 2 g eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfonat und Formaldehyd, 2 g Natriumdihydrogenphosphat und 3,5 g einer Carrier-Einstellung des Beispiels 13 enthält. Der pH-Wert des Bades wird mit Essigsäure auf pH 4,5-5 eingestellt. Man erhitzt die Flotte langsam auf 98 °C und behandelt eine Stunde bei dieser Temperatur. Man erhält eine dunkle Rotbraunfärbung.

Ansprüche

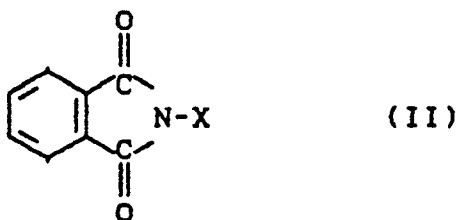
1. Carrier zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien enthaltend Alkoxybenzoesäurealkylester oder deren Mischungen mit N-Alkylphthalimiden oder Mischungen von Alkoxybenzoesäurearylester mit N-Alkylphthalimiden, wobei die genannten Alkyl-, Aryl- und Alkoxyreste weitere in der Textilhilfsmittelchemie übliche Substituenten tragen können.

2. Carrier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxybenzoesäureester solche der Formel



worin

R C₁-C₇-Alkyl, das durch Phenyl substituiert sein kann, oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiert sein kann, und
 R₁ C₁-C₄-Alkyl, das durch OH substituiert sein kann, bedeuten,
 und als Phthalimide solche der Formel



15 worin

X C₁-C₇-Alkyl bedeutet,
 enthalten sind

3. Carrier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkoxybenzoesäurealkylester
 o/p-Methoxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester,
 20 o/p-Ethoxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester und
 o/p-Hydroxybenzoesäure-n-C₁-C₄-alkylester,
 enthalten sind.

4. Carrier gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Phthalimide zu
 den Alkoxybenzoesäureestern 0,5-12:1 beträgt.

25 5. Carrierzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 8-58 Gew.-% Alkoxybenzoesäureester,
 40-90 Gew.-% N-Alkylphthalimid,
 2-30 Gew.-% Emulgator und
 0-10 Gew.-% Lösungsmittel
 30 enthalten.

6. Carrierzubereitungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie
 40-98 Gew.-% Alkoxybenzoesäurealkylester,
 2-30 Gew.-% Emulgator und
 0-10 Gew.-% Lösungsmittel
 35 enthalten.

7. Verfahren zum Färben von hydrophoben Fasermaterialien, dadurch gekennzeichnet, daß man in
 Gegenwart von Carriern gemäß Anspruch 1 färbt.